



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003135972 A

(42) Date of publication of application: 19.05.2003

(51) Int. Cl. B01J 35/02

B01J 35/10, C09D 1/00, C09D 5/00

(21) Application number: 2001334791

(22) Date of filing: 31.10.2001

(71) Applicant: UBE NITTO KASEI CO LTD

(72) Inventor: TAKAMI KAZUYUKI

(54) POROUS THIN FILM CONTAINING
PHOTOCATALYST AND COATING AGENT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a porous thin film containing a photocatalyst which has a large surface area where a photocatalytic reaction occurs and which can develop an excellent photocatalytic function, and to provide a coating agent to form the porous thin film containing the photocatalyst.

SOLUTION: The porous thin film containing the photo-

catalyst consists of a thin film containing the photocatalyst formed by applying a coating liquid containing a photocatalyst active material and/or its precursor and a subliming agent on a base body and then subliming the subliming agent to form pores, and the thin film has 10 to 450 nm film thickness after the formation of the pores and has 20 to 3000 nm diameter of the pores. The coating agent for the formation of the porous thin film containing the photocatalyst contains the photocatalytic active material and/or its precursor and the subliming agent.

COPYRIGHT: (C)2003 JPO

(10)日本国特許庁(J.P.)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-135972

(P2003-135972A)

(43)公開日 平成15年5月13日(2003.5.13)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	F-VI-D*(参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
35/10	3 0 1	35/10	3 0 1 Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	
5/00		5/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-334791(P2001-334791)

(22)出願日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(71)出願人 000120010

宇部日東化成株式会社

東京都中央区東日本橋1丁目1番7号

(72)発明者 高見 和之

岐阜県岐阜市藍田西2丁目1番1号 宇部

日東化成株式会社内

(74)代理人 100080850

弁護士 中村 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒含有多孔性薄膜およびコーティング剤

(57)【要約】

【課題】 光触媒反応が生じる表面積が大きく、優れた光触媒機能を発揮し得る光触媒含有多孔性薄膜、およびこの光触媒含有多孔性薄膜を形成するためのコーティング剤を提供する。

【解決手段】 光触媒活性材料および/またはその前駆体と昇華剤とを含むコーティング液を基材に塗布後、前記昇華剤を昇華させて空孔を形成させた光触媒含有薄膜からなり、空孔形成後の薄膜の膜厚が10～450nmで、空孔の直径が30～3000nmである光触媒含有多孔性薄膜、および光触媒活性材料および/またはその前駆体と昇華剤とを含む光触媒含有多孔性薄膜形成用コーティング剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒活性材料および／またはその前駆体と昇華剤とを含むコーティング液を基材に塗布後、前記昇華剤を昇華させて空孔を形成させた光触媒含有薄膜からなり、空孔形成後の薄膜の膜厚が10～450nmで、空孔の直径が30～3000nmであることを特徴とする光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項2】 コーティング液を基材に塗布し、昇華剤を昇華させて空孔を形成後、結晶化処理し、光触媒活性材料前駆体を光触媒活性材料に変換させる請求項1に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項3】 空孔が、薄膜の膜厚よりも大きな直径を有し、かつ薄膜表面に開口部を有すると共に、基材表面まで貫通した構造を有する請求項1または2に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項4】 昇華剤が常圧または減圧下において120℃以下で昇華する化合物である請求項1、2または3に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項5】 昇華剤がナフタレンおよび／またはその類似体であり、かつコーティング液の固形分中における昇華剤の含有量が35～60重量％である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項6】 光触媒活性材料が二酸化チタンである請求項1ないし5のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜。

【請求項7】 光触媒活性材料および／またはその前駆体と昇華剤とを含むことを特徴とする光触媒含有多孔性薄膜形成用コーティング剤。

【請求項8】 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜を有することを特徴とする物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒含有多孔性薄膜、該薄膜形成用コーティング剤および光触媒含有多孔性薄膜を有する物品に関する。さらに詳しくは、本発明は、光触媒反応が生じる表面積が大きく、優れた光触媒機能を発揮し得る光触媒含有多孔性薄膜、この光触媒含有多孔性薄膜を形成するためのコーティング剤、および上記光触媒含有多孔性薄膜を表面に有する物品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光触媒活性材料（以下、単に光触媒と称することがある。）は、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、励起されて伝導帯に電子が生じ、かつ価電子帯に正孔が生じる。そして、生成した電子は表面吸着を還元してスーパーオキサイドアニオン（ $\cdot\text{O}_2^-$ ）を生成させると共に、正孔は表面水酸基を酸化して水酸ラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）を生成し、これらの反応性活性酸素種が強い酸化分解機能を発揮し、光触媒の表

面に付着している有機物質を高効率で分解することが知られている。このような光触媒の機能を応用して、例えば脱臭、防汚、抗菌、殺菌、さらには廃水中や廃ガス中の環境汚染上の問題となっている各種物質の分解・除去などが検討されている。

【0003】また、光触媒のもう一つの機能として、該光触媒が光励起されると、例えば国際特許公開96/29375号公報に開示されているように、光触媒表面は、水との接触角が10度以下となる超親水化を発現することも知られている。このような光触媒の超親水化機能を応用して、例えば高速道路の防音壁や街路灯などに対する自動車の排ガスに含まれるススなどによる汚染防止用に、あるいは自動車のボディークロートやサイドミラー用フィルム、防曇性、セルフクリーニング性能ガラス用などに光触媒を用いることが検討されている。

【0004】このような光触媒としては、これまで種々の半導体的特性を有する化合物、例えば二酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛などの金属酸化物、硫化カドミウムや硫化亜鉛などの金属硫化物などが知られているが、これらの中で、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは実用的な光触媒として有用である。この二酸化チタンは、太陽光などの日常光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示す。

【0005】ところで、このような光触媒を含む薄膜において、その光触媒活性による有機物の分解反応を効果的に発揮させるには、光触媒薄膜の総表面積が極めて重要となる。これは、光触媒反応が、その表面のみで生じる不均一反応であることが最大の要因である。また易洗性や防曇性などをもたらすために光触媒機能の超親水性を積極的に利用する場合、光触媒薄膜の表面に凹凸構造を付与し、該表面の水に対する濡れ性を向上させることが好ましい。

【0006】一方、酸化チタンなどの光触媒を用いた太陽電池への応用も盛んに進められている。この場合も、光触媒層の多表面積化が重要な課題の一つとなっており、該光触媒層を多表面積化し、増感色素との接触面積を向上させることによって、その発電効率を大幅に向上し得ることが期待されている。

【0007】しかしながら、一般に、著しい凹凸構造は光を散乱させるために、光触媒薄膜の透明性を大幅に低下させる原因となる。したがって、高い透明性を維持させるためには、その凹凸構造を可視光波長以下（400nm以下）の大きさに制御する必要に迫られることが多い。

【0008】このように、光触媒の多くの用途においては、透明性を維持すると共に、多表面積（凹凸構造）を有する光触媒薄膜が強く望まれている。このような光触媒薄膜としては、例えばコーティング液中にポリエチレングリコールを加え、焼成時に該ポリエチレングリコー

ルを損失させることで多孔質化した光触媒薄膜が知られている。しかしながら、この場合、有機物を完全に焼失させるには、200℃以上の熱処理を必要とするため、例えば耐熱性の乏しい有機基材上には、この方法で多孔質化された光触媒薄膜を形成することができないという問題がある。また、コーティング液中にポリビニルアルコールなどの水溶性高分子化合物を加え、成膜後、水洗によって該添加剤を取り除くことで、多孔質化した光触媒薄膜を形成することも試みられている。しかしながら、この場合、添加剤の除去工程を必要とし、操作が煩雑となり、コストが高くなるのを免れないという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、簡単な操作で、かつ耐熱性に乏しい有機基材上にも形成が可能であって、光触媒反応が生じる表面積が大きく、優れた光触媒機能を発揮し得る光触媒含有多孔性薄膜、この光触媒含有多孔性薄膜を形成するためのコーティング剤、および上記光触媒含有多孔性薄膜を表面に有する物品を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光触媒含有多孔性薄膜について鋭意研究を重ねた結果、光触媒活性材料やその前駆体と昇華剤を含むコーティング液を基材に塗布後、該昇華剤を昇華させて、前記昇華剤を有する範囲にある空孔を形成させてなる特定の膜厚を有する光触媒含有多孔性薄膜により、前記目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、(1)光触媒活性材料および/またはその前駆体と昇華剤を含むコーティング液を基材に塗布後、前記昇華剤を昇華させて空孔を形成させた光触媒含有薄膜からなり、空孔形成後の薄膜の膜厚が10～450nmで、空孔の直径が30～300nmであることを特徴とする光触媒含有多孔性薄膜、(2)コーティング液を基材に塗布し、昇華剤を昇華させて空孔を形成後、結晶化処理し、光触媒活性材料前駆体を光触媒活性材料に変換させる上記(1)項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、(3)空孔が、薄膜の膜厚よりも大きな直径を有し、かつ薄膜表面に開口部を有すると共に、基材表面まで貫通した構造を有する上記

(1)または(2)項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、

【0012】(4)昇華剤が常圧または減圧下において120℃以下で昇華する化合物である上記(1)、

(2)または(3)項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、

(5)昇華剤がナフタレンおよび/またはその類似体であり、かつコーティング液の固形分中における昇華剤の含有量が35～60重量%である上記(1)ないし

(4)項のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、(6)光触媒活性材料が二酸化チタンである上記

(1)ないし(5)項のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜、(7)光触媒活性材料および/またはその前駆体と昇華剤を含むことを特徴とする光触媒含有多孔性薄膜形成用コーティング剤、および(8)上記

(1)ないし(6)項のいずれか1項に記載の光触媒含有多孔性薄膜を有することを特徴とする物品、を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒含有多孔性薄膜は、光触媒活性成分としての光触媒活性材料および/またはその前駆体と昇華剤を含むコーティング液を基材に塗布後、前記昇華剤を昇華させて空孔を形成させてなるものである。

【0014】前記光触媒活性材料としては特に制限はなく、従来公知のもの、例えば二酸化チタン、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)、チタン酸バリウム(BaTiO_3)、チタン酸ナトリウム(Na_2TiO_3)、二酸化ジルコニウム、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、酸化タングステン、 $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{RbNb}_2\text{O}_7$ 、 Nb_2O_5 、酸化ガドリウム、酸化亜鉛などを挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは実用的な光触媒活性材料として有用である。この二酸化チタンは、太陽光などの日光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示す。

【0015】また、これらの光触媒活性材料の前駆体としては、結晶化を含むなんらかの処理により光触媒活性材料に変換されるものであればよく、特に制限されず、従来公知の化合物を用いることができる。例えば二酸化チタンの前駆体としては、チタンアルコキシドの部分加水分解物を含むものなどが用いられる。本発明においては、光触媒活性成分として、光触媒活性材料のみを用いてもよいし、その前駆体のみを用いてもよく、また、それらを組み合わせて用いてもよい。

【0016】一方、昇華剤については、コーティング液中に完全に溶解し、かつ常圧または1hPa程度までの減圧下において120℃以下の温度で昇華し得るものが好ましく、このようなものとしては、例えばナフタレンまたはその類似体、p-ジクロロベンゼン、経脂、カンフェン、 ϵ -カプロラクタム、サリチル酸、ジウ酸、ニトロアニリン、ニトロフェノール、p-ベンゾキノンなどを挙げることができるが、これらの中で常圧において120℃以下の温度で昇華するものが特に好ましい。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0017】本発明においては、基材上にコーティング液を塗布し、光触媒含有多孔性薄膜を形成させる方法として、例えば(1)光触媒活性材料前駆体と昇華剤とを

含むコーティング液を基材に塗布後、該昇華剤を昇華させて空孔を形成させたのち、熱処理を含む何らかの処理を施して、前記前駆体を光触媒活性材料に変換すると共に、基材への接着を促進させ、光触媒含有多孔性薄膜を形成させる方法、および（2）室温ないし120℃程度の温度で固化し得る無機バインダー中に、光触媒活性材料粒子と昇華剤とを含有させてなるコーティング液を基材に塗布後、120℃程度以下の温度で加熱処理し、該昇華剤を昇華させると共に、バインダーを固化させ、光触媒含有多孔性薄膜を形成させる方法を好ましく用いることができる。

【0018】まず、前記（1）の方法について説明する。この方法において、コーティング液に含まれる光触媒活性材料前駆体としては、前述した光触媒活性材料の前駆体をいずれも用いることができるが、特に二酸化チタンの前駆体、例えばチタンアルコキシドの部分加水分解物を含むものなどが好適である。また、光触媒活性材料前駆体が粒子状である場合には、該前駆体粒子と共に、無機バインダーを含むものを用いることができる。

【0019】この無機バインダーとしては、特に制限はなく、従来公知のもの、例えばSi系、Ti系、Zr系などの金属アルコキシド、金属塩化物、金属イソシアネートなどを含むものを挙げることができる。

【0020】当該コーティング液は、適当な溶剤中に、前記の光触媒活性材料前駆体、又は該前駆体粒子と無機バインダー、および昇華剤を加えることにより調製することができる。本発明においては、前記昇華剤はコーティング液中に完全に溶解状態で存在することが好ましい。また、コーティング液中の固形分濃度としては、基材上に塗布し、所望の膜厚の薄膜を形成し得る粘度を有するものであればよく、特に制限はない。溶剤としては、光触媒前駆体（粒子状ではないもの）または無機バインダーおよび昇華剤を溶解し得るものであればよく、特に制限されず、例えば光触媒前駆体または無機バインダーとしてチタンアルコキシドの部分加水分解物を含むものを用い、昇華剤としてナフタレンを用いる場合には、エタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブなどのアルコール系溶剤が好ましく挙げられる。

【0021】当該コーティング液の固形分中における昇華剤の含有量は、昇華剤および光触媒活性材料前駆体や無機バインダーの種類などにより左右され、一概に決めることはできないが、昇華剤がナフタレンやその類似体である場合には、通常35～60重量％、好ましくは45～55重量％の範囲で選定される。この含有量が上記範囲を逸脱すると所望の多孔質構造の薄膜が形成されにくい。

【0022】当該コーティング液には、光触媒活性を促進させる目的で、所望により従来公知の光触媒促進剤を含有させることができる。この光触媒促進剤としては、例えば白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの

白金族金属が好ましく挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。この光触媒促進剤の添加量は、光触媒活性の点から、通常、後述の結晶化処理で形成される光触媒活性材料と光触媒促進剤との合計重量に基づき、1～20重量％の範囲で選ばれる。

【0023】本発明においては、このようにして得られたコーティング液を、基材上に公知の方法、例えばディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などにより、最終的に形成される薄膜の膜厚が、10～450nm、好ましくは30～200nmになるように塗布し、常圧または1hPa程度までの減圧下に通常120℃以下の温度で加熱乾燥することにより、薄膜の固化と同時に昇華剤が昇華し、多孔質化された薄膜が形成される。次いで、薄膜中の光触媒活性材料前駆体を結晶化させ、光触媒活性材料に変換する。この結晶化方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法、例えば加熱による方法、紫外線照射による方法、マイクロ波照射による方法、電子線照射による方法などを用いることができる。

【0024】このようにして、空孔の直径が30～300nmの範囲にあり、かつ膜厚が10～450nm、好ましくは30～200nmの範囲にある本発明の多孔質光触媒含有薄膜を形成させることができる。膜厚が10nm未満のものは形成が困難であり、また形成できたとしても十分な光触媒機能が発揮されにくい。一方、膜厚が450nmを超えると多孔質化が困難となり、本発明の目的が達せられない。

【0025】次に、前記（2）の方法について説明する。この方法において、コーティング液に含まれる光触媒活性材料粒子としては、前述した光触媒活性材料の粒子をいずれも用いることができるが、特に二酸化チタン粒子が好適である。前記光触媒活性材料粒子の粒度については特に制限はないが、多表面積化の点から、一次粒径が1～10nm程度の粒子を凝集させて、50～400nm程度にしたものが好適である。また、無機バインダーとしては、特に制限はなく、従来公知のもの、例えばSi系、Ti系、Zr系などの金属アルコキシド、金属塩化物、金属イソシアネートなどを含むものを挙げることができる。一方、昇華剤としては、前記（1）の場合と同様のものを挙げることができる。

【0026】当該コーティング液は、適当な溶剤中に、前記の光触媒活性材料粒子と無機バインダー、および昇華剤を加えることにより調製することができる。本発明においては、前記昇華剤はコーティング液中に完全に溶解状態で存在することが好ましい。また、コーティング液中の固形分濃度としては、基材上に塗布し、所望の膜厚の薄膜を形成し得る粘度を有するものであればよく、特に制限はない。溶剤としては、無機バインダーおよび

昇華剤を溶解し得るものであればよく、特に制限されず、例えば無機バインダーとしてケイ素アルコキシドの部分加水分解物を含むものを用い、昇華剤としてナフタレンを用いる場合には、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤が好ましく挙げられる。

【0027】当該コーティング液の固形分中における昇華剤の含有量は、昇華剤および無機バインダーの種類などにより左右され、一概に決めることはできないが、昇華剤がナフタレンやその類似体である場合には、通常35〜60重量%、好ましくは45〜55重量%の範囲で決定される。この含有量が上記範囲を逸脱すると所望の多孔質構造の薄膜が形成されにくい。

【0028】当該コーティング液には、光触媒活性を促進させる目的で、所望により従来公知の光触媒促進剤を含有させることができる。この光触媒促進剤としては、前記(1)で例示したものと同じものを挙げることができる。その添加量は、光触媒活性の点から、通常、光触媒活性材料粒子と光触媒促進剤との合計重量に基づき、1〜20重量%の範囲で選ばれる。

【0029】本発明においては、このようにして得られたコーティング液を、基材上に前記(1)と同様にし、最終的に形成される薄膜の膜厚が、10〜450nm、好ましくは30〜200nmになるように塗布し、常圧または1hPa程度までの減圧下に通常120℃以下の温度で加熱乾燥することにより、薄膜の固化と同時に昇華剤が昇華し、前記(1)と同様に、空孔の直径が30〜3000nmの範囲にあり、かつ膜厚が10〜450nm、好ましくは30〜200nmの範囲にある本発明の光触媒含有多孔性薄膜が形成される。

【0030】本発明の光触媒含有多孔性薄膜においては、空孔は、通常その直径が薄膜の膜厚よりも大きく、かつ該薄膜表面に開口部を有すると共に、基材表面まで貫通している。すなわち、空孔の底部の基材は、通常暴露しており、基材の特性を好ましく利用することが可能となる。

【0031】例えば、光触媒層を設けた物品を、空気清浄や水浄化処理に利用する場合、その効果は該物品に対する除去対象物質の吸着能で決まることが多い。該物品に設けられた光触媒層に良い吸着能を示す除去対象物は光触媒作用により効果的に除去されるが、光触媒層に対する吸着能に劣る除去対象物は、光触媒作用による除去が多くは期待できない。しかし、本発明においては、空孔の底部の基材表面が暴露していることから、このような光触媒層に対する吸着能に劣る除去対象物を効果的に吸着し得る物質を基材とすることにより、あるいは、この物質を基材表面にあらかじめ担持させることにより、上記問題を容易に解決することができる。

【0032】本発明の光触媒含有多孔性薄膜が形成される基材としては特に制限はなく、様々な基材、例えば金

属、ガラス、セラミックスなどの無機系基材、プラスチック、有機繊維、木質材料などの有機系基材を挙げることができる。有機系基材の場合、その表面に直接光触媒含有多孔性薄膜を設けると、光触媒作用により該基材の劣化が免れないので、例えば無機系コーティング層や、本発明者らが先に見出した有機-無機複合傾斜膜(特願平11-264592号)などを介して設けることが好ましい。

【0033】前記有機-無機複合傾斜膜は、プラスチック基材などの有機系基材に適用するのが好ましく、この複合傾斜膜を該基材上に設けることにより、表面層は、複合傾斜膜中の金属成分の含有率がほぼ100%であって、基材方向に逐次減少していき、基材近傍ではほぼ0%となる。すなわち、該有機-無機複合傾斜膜は、実質上、有機系基材に当接している面が有機高分子化合物成分のみからなり、もう一方の開放面が金属酸化物質化合物成分のみからなっている。したがって、この複合傾斜膜上に、本発明の光触媒含有多孔性薄膜を設けることにより、有機系基材の劣化を抑制することができる。

【0034】前記無機系基材は、前述した(1)および(2)の方法のいずれにおいても用いることができるが、(1)の方法において、光触媒活性材料前駆体を、熱処理により結晶化して光触媒活性材料に変換する場合には、通常400℃以上の温度で熱処理が行われることから、基材としては耐熱性に優れる無機系基材、または有機系基材でも耐熱性に優れるポリイミド基材などが好ましく用いられる。なお、この(1)の方法において、高温加熱を必要としない手段で結晶化させる場合には、下記の汎用のプラスチックからなる有機系基材も用いることができる。

【0035】一方、(2)の方法においては、耐熱温度が120℃以上のポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートなどの汎用プラスチックからなる有機系基材も用いることができる。

【0036】本発明はまた、光触媒含有多孔性薄膜形成用コーティング剤、および前述の本発明の光触媒含有多孔性薄膜を有する物品をも提供する。前記本発明のコーティング剤は、光触媒活性材料および/またはその前駆体と昇華剤とを含むものであり、このコーティング剤については、前述の本発明の光触媒含有多孔性薄膜におけるコーティング液の説明で示したとおりである。

【0037】また、本発明の光触媒含有多孔性薄膜を有する物品の用途としては特に制限はなく、光触媒反応が適用できる用途には、いずれも用いることができる。例えば脱臭、防汚、抗菌、殺菌、あるいは廃水中や廃ガス中の環境汚染上の問題となっている各種物質の分解・除去、太陽電池部品などに有用である。さらには、光触媒の超親水化機能を応用して、例えば高速道路の防雪壁や、街路灯などに対する自動車の排ガスに含まれるススなどによる汚染防止用に、あるいは自動車のボディコー

ートやサイドミラー用フィルム、防曇性、セルフクリーニング性能ガラス用などにも用いることができる。

【0038】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例で得られた薄膜の膜厚および孔径は、以下に示す方法に従って測定した。

(1) 膜厚

ピンセットなどの鋭利な先端を持つもので薄膜を10カ所部分的に剝離させ、その段差を表面形状測定顕微鏡

(VDF-7500、キーエンス(株)製)にて測定し、この平均値を薄膜の膜厚とした。

(2) 孔径

薄膜表面に走査型電子顕微鏡(SEM)像を得、その像から無作為に20個の空孔を選択してそれらの径を測定し、その平均値を薄膜の孔径とした。

【0039】実施例1

基材として、6.5×1.5×1mmのスライドガラス基板を用いた。光触媒粒子とシリカ系バインダーを含む光触媒コーティング剤〔石原産業(株)製、商品名「ST-K03」、固形物濃度90g/リットル〕2mlと50g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液2mlを、エタノール6mlと混合・攪拌してコーティング液を調製した。

【0040】このコーティング液を用い、スライドガラス基板上に、スピンコート法(1500rpm、12秒)で成膜し、十分に乾燥させたのち、120℃で10分間熱処理することにより、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。また得られた薄膜を上から見たときのSEM写真を図1に示す。

【0041】実施例2

実施例1において、50g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液の量を1.6mlとし、かつエタノールの量を6.4mlとした以外は、実施例1と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0042】実施例3

実施例1において、50g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液の量を2.4mlとし、かつエタノールの量を5.6mlとした以外は、実施例1と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0043】実施例4

チタンテトライソプロポキッド〔和光純薬工業(株)製〕6.4gと2-プロパノール〔和光純薬工業(株)製〕60mlを混ぜ合わせたものに、濃塩酸〔和光純薬工業(株)製〕1.8gと2-プロパノール6mlを混ぜ合わせたものをゆっくりと滴下し、そのまま1時間攪拌した。これをバインダーAとする。2-プロパノール

1.1mlに酸化チタン懸濁液〔住友大阪セメント(株)製、商品名「PCT-15T」、固形物濃度135g/リットル〕2mlを加えてよく攪拌し、これにバインダーA 1.1mlと50g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液6mlを加え、混合・攪拌してコーティング液を調製した。このコーティング液を用い、実施例1と同様にして、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0044】実施例5

基材として、6.5×1.5×1mmのスライドガラス基板を用いた。実施例4と同様にして作製したバインダーA

1.1mlと2-プロパノール1.3mlを混合・攪拌し、これに、さらに50g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液6mlを加え、混合・攪拌してコーティング液を調製した。このコーティング液を用い、スライドガラス基板上に、スピンコート法(1500rpm、12秒)で成膜し、十分に乾燥させたのち、120℃で10分間熱処理して薄膜を形成後、さらに500℃にて焼成処理することにより、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0045】実施例6

基材として、6.5×1.5×1mmのスライドガラス基板を用いた。光触媒粒子とシリカ系バインダーを含む光触媒コーティング剤〔石原産業(株)製、商品名「ST-K03」、固形物濃度90g/リットル〕8mlと50g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液8mlを、エタノール18.4mlと混合・攪拌してコーティング液を調製した。このコーティング液を用い、スライドガラス基板上に、ディップコート法(引上げ速度=100m/分)で成膜し、十分に乾燥させたのち、120℃で10分間熱処理することにより、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0046】実施例7

実施例6において、ディップコート法の代わりにバーコート法(塗布液膜6、9μm)を用いて成膜した以外は、実施例6と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0047】実施例8

実施例6において、ディップコート法における引上げ速度を10m/分とした以外は、実施例6と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0048】実施例9

基材として、6.5×1.5×1mmのスライドガラス基板を用いた。光触媒粒子とシリカ系バインダーを含む光触媒コーティング剤〔石原産業(株)製、商品名「ST-K03」、固形物濃度90g/リットル〕4.0mlと50g/リットル濃度のナフタレンエタノール溶液4.0mlを、エタノール12.0mlと混合・攪拌してコーティ

ング液を調製した。このコーティング液を用い、スライドガラス基板上に、ディップコート法（引上げ速度＝20m/分）で成膜し、十分に乾燥させたのち、120℃で10分間熱処理することにより、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0049】実施例10

実施例9において、ディップコート法における引上げ速度を150m/分とした以外は、実施例9と同様にして操作を行い、目的の光触媒含有多孔性薄膜を形成させ

＊

た。この薄膜の性状を表1に示す。また得られた薄膜を上から見たときの顕微鏡写真を図2に示す。

【0050】比較例1

実施例9において、ディップコート法における引上げ速度を300m/分とした以外は、実施例9と同様にして操作を行い、薄膜を形成させた。この薄膜の性状を表1に示す。

【0051】

【表1】

	無機成分/昇華剤 (重量比)	成膜法 (1)	膜厚 (nm)	多孔質構造 の有無 (2)	空孔径 (nm)
実施例1	50/50	SC	49	○	400
実施例2	55/45	SC	61	○	300
実施例3	45/55	SC	52	○	450
実施例4	50/50	SC	48	○	500
実施例5	50/50	SC	50	○	300
実施例6	50/50	DC	61	○	270
実施例7	55/50	BC	52	○	380
実施例8	50/50	DC	17	○	50
実施例9	50/50	DC	108	○	250
実施例10	50/50	DC	390	○	2000
比較例1	50/50	DC	490	×	—

【0052】(注)

1) 成膜法:

SC＝スピンコート法、DC＝ディップコート法、BC＝バーコート法

2) 多孔質構造の有無

○: 多孔質構造を有している。

×: 多孔質構造を有していない。

【0053】表1より実施例1～10で得られた光触媒含有多孔性薄膜においては、膜厚が17～390nmであり、本発明で規定された10～450nmの範囲にあった。また空孔の直径も50～2000nmであり、本発明で規定された30～3000nmの範囲にあった。またいずれも空孔の直径が膜厚よりも大きいという関係を有していた。一方、比較例1で得られた光触媒含有薄

膜は膜厚が490nmであり、本発明で規定された10～450nmの上限を超えており、多孔質構造とはならなかった。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、簡単な操作で、かつ耐熱性に乏しい有機基材上にも形成が可能であって、光触媒反応が生じる表面積が大きく、優れた光触媒機能を発揮し得る光触媒含有多孔性薄膜を提供することができる。

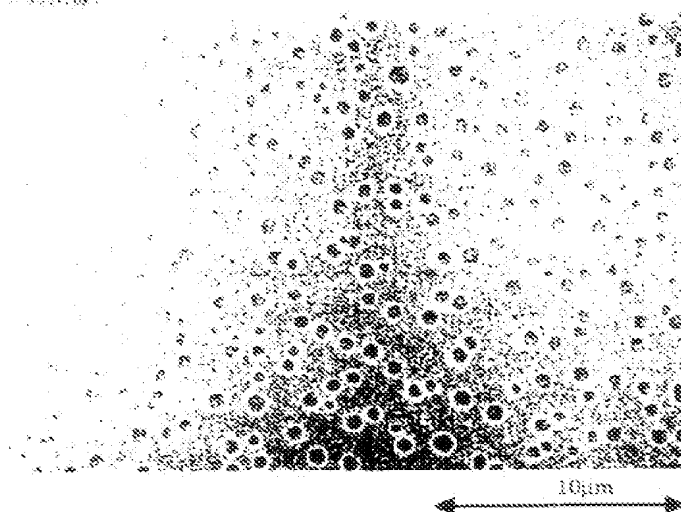
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた薄膜のSEM写真である。

【図2】 実施例10で得られた薄膜の顕微鏡写真である。

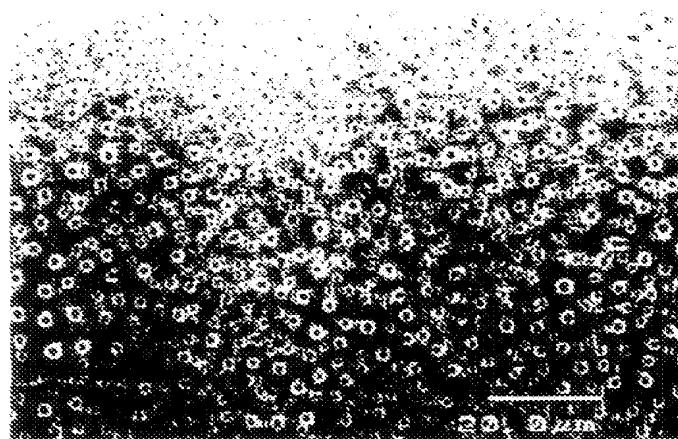
【図1】

実施例1 (SEM像)



【図2】

実施例1 (顕微鏡像)



 フロントページの続き

Pターム(参考) 4G068 AA03 AA08 AA11 BA04A
 BA04B BA48A DA06 EA08
 EC15X EC16X EC17X FB31
 FB36
 4J038 AA011 HA106 HA166 HA216
 HA356 JA13 JA15 JA34
 JA40 JB26 JC38